# 第11講　化学平衡

## 3　化学平衡

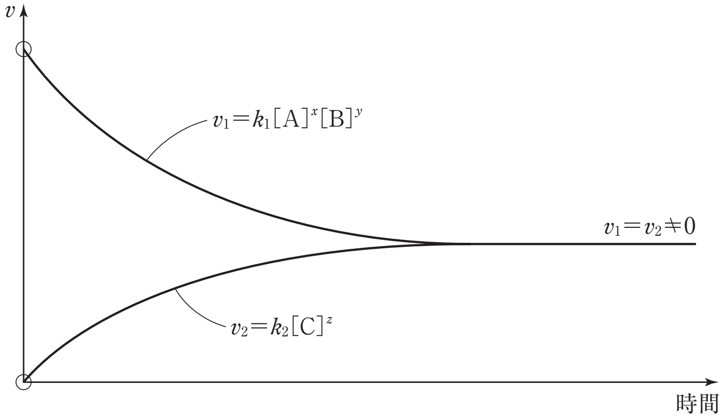
多くの反応は可逆反応であり，平衡状態になっていく。平衡状態になったときの各物質の濃度は，実験しなくても，平衡定数を使えば計算から求めることができる。与えられた平衡定数を用いて，平衡状態の物質の濃度，平衡の進行方向を答えられるようになるのが目標となる。

### (1)　平衡状態

可逆反応を放置すると，正反応の速さと逆反応の速さが一致し，見かけ上反応が停止した状態になる。これを平衡状態という。

$$x\mathrm{A} + y\mathrm{B} \rightleftarrows z\mathrm{C}$$

正反応の速さ $v_1$
逆反応の速さ $v_2$
見かけの速さ $v_1 - v_2$




### (2)　化学平衡の法則（質量作用の法則）

$x\mathrm{A} + y\mathrm{B} \rightleftarrows z\mathrm{C}$ が平衡状態にあるとき，次の式が成立する。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathrm{C}]^z}{[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y}$$

$K$ を平衡定数といい，温度が一定のときは常に一定値となる。

また，A，B，Cが気体のとき，

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

が成立するため，

$$K = \frac{{P_C}^z}{{P_A}^x{P_B}^y}(RT)^{x+y-z}$$

と表すことができる。

この $\dfrac{{P_C}^z}{{P_A}^x{P_B}^y}$ を圧平衡定数 $K_\mathrm{p}$ という。

# 第11講　演習問題

1　反応速度と化学平衡に関する次の文章を読み，下の問1～3に答えなさい。ただし，使用する固体触媒の体積は，反応容器の内容積に比べて十分に小さいので，その体積は無視できるものとする。

気体Aと気体Bから気体Cを生じる反応は以下の(i)式で示される化学反応式によって進行する可逆反応である。この反応では白金が触媒として働き，白金が存在するとその正反応の反応速度が大きくなることが知られている。

$$2A \quad + \quad B \rightleftarrows 2C \quad \cdots\cdots(i)$$

内容積が2.50Lの反応容器に2.00molの気体Aと2.00molの気体Bからなる混合気体と白金を加え，平衡状態となるまで容器の内容積を変えずに$t$〔℃〕に保った。平衡時の混合物中には1.00molの気体Cが生成した。

問1　平衡状態に関する記述として正しいものを，次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

① 正反応と逆反応の反応速度がともに0mol/(L・sec)となって，反応が停止した状態である。

② 反応物質(左辺物質)のモル濃度と生成物質(右辺物質)のモル濃度が等しくなった状態である。

③ 正反応と逆反応の反応速度が等しくなって，見かけ上反応が停止した状態である。

④ 正反応の反応速度が逆反応の反応速度に比べて無視できるほど小さくなって，見かけ上逆反応のみが進行する状態である。

⑤ 逆反応の反応速度が正反応の反応速度に比べて無視できるほど小さくなって，見かけ上正反応のみが進行する状態である。

問2　(i)式の反応が平衡状態にあるとき，次の(1)～(3)のような操作を行った。それぞれの操作を行い，充分に長い時間が経過したとき，各物質の物質量は操作前に比べてどのように変化しているか。最も適するものを，下の①～⑤の中からそれぞれ1つずつ選びなさい。ただし，(i)式の正反応は吸熱反応である。また，同じものを複数回選択してもよい。

(1) 容積一定で，反応容器を加熱する。

(2) 温度，圧力一定で反応容器内にヘリウムを加える。

(3) 温度，容積一定で反応容器内にヘリウムを加える。

① A，B，Cともに増加している。　② A，Bが増加し，Cが減少している。

③ A，Bが減少し，Cが増加している。　④ A，B，Cとも減少している。

⑤ A，B，Cともに変化していない。

問３　(ⅰ)式の反応が平衡状態にあるとき，A, B, Cのモル濃度〔mol/L〕をそれぞれ[A]，[B]，[C]で表すと，(ⅰ)式の平衡定数$K$は次の(ⅱ)式で計算することができる。

$$K=\frac{[\mathrm{C}]^2}{[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]}\quad\cdots\cdots(\mathrm{ii})$$

$t$〔℃〕における(ⅰ)式の反応の平衡定数$K$は何〔L/mol〕か。最も近いものを，次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

①　0.125L/mol　　②　0.400L/mol　　③　0.667L/mol
④　1.00L/mol　　⑤　1.67L/mol　　⑥　2.50L/mol

2　次の文章を読み，下の問1～4に答えなさい。

体積1.0Lの密封容器に，水素0.10molとヨウ素0.10molを入れて反応させた。反応途中のある時刻($t$秒後)において，容器中の水素とヨウ素は0.050molに減少した。さらに十分な時間が経過すると，水素とヨウ素は0.020mol，ヨウ化水素は0.16molで平衡状態になった。この反応は式(a)で示される可逆反応であり，正反応の速度($v_1$)と逆反応の速度($v_2$)は，それぞれ式(b)と式(c)で表される。

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$　……(a)

$v_1 = k_1[H_2][I_2]$　……(b)

$v_2 = k_2[HI]^2$　……(c)

なお，$[H_2]$，$[I_2]$および$[HI]$はそれぞれの分子のモル濃度，式中の$k_1$と$k_2$は正反応と逆反応の速度定数である。また，問1～4において温度は一定とする。

問1　この温度における式(a)の反応の平衡定数として最も近い数値を，次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。

①　4　　②　25　　③　49　　④　64　　⑤　100

問2　問1の平衡状態になった後，容器内にヨウ化水素を0.10mol追加した。十分な時間が経過して再び平衡状態に達したとき，容器内に存在するヨウ化水素の物質量として最も近い数値を，次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。　［　　］mol

①　0.030　　②　0.050　　③　0.070　　④　0.14　　⑤　0.24

問3　逆反応の速度定数$k_2$は$1.2 \times 10^{-3}$L/(mol・s)であった。正反応の速度定数$k_1$の値として最も近い数値を，次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。　［　　］L/(mol・s)

①　$1.2 \times 10^{-3}$　　②　$2.4 \times 10^{-3}$　　③　$1.2 \times 10^{-2}$　　④　$7.7 \times 10^{-2}$　　⑤　$1.2 \times 10^{-1}$

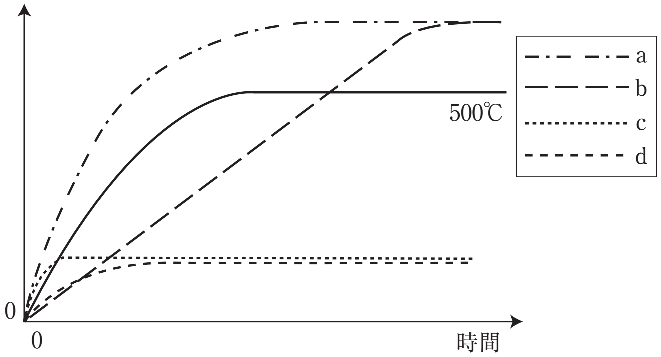
問4　時刻$t$における$[HI]$の見かけの増加速度$\dfrac{\Delta[HI]}{\Delta t}$の値として最も近い数値を，次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。　［　　］mol/(L・s)

①　$1.2 \times 10^{-5}$　　②　$2.4 \times 10^{-5}$　　③　$1.8 \times 10^{-4}$　　④　$2.4 \times 10^{-4}$　　⑤　$3.6 \times 10^{-4}$

3　窒素と水素からアンモニアが生成する反応は可逆反応であり，次の化学反応式とエンタルピー変化$\Delta H$で表される。

$N_2$(気) + $3H_2$ (気) ⟶ $2NH_3$(気)　$\Delta H = -92\text{kJ}$

図は，窒素と水素を体積比1：3で混合した状態から，圧力，温度を一定に保って反応させたとき，反応装置内のアンモニアの割合が増える様子を示したものである。500℃のときの時間変化が実線で示されるとき，300℃および700℃のときの時間変化を表す曲線は図中のa～dのどれか。最適な組み合わせを次の①～⑧のうちから一つ選べ。




| | 300℃のとき | 700℃のとき |
|---|---|---|
| ① | a | c |
| ② | a | d |
| ③ | b | c |
| ④ | b | d |
| ⑤ | c | a |
| ⑥ | c | b |
| ⑦ | d | a |
| ⑧ | d | b |

# 第11講　確認テスト

1　$N_2O_4$ が $NO_2$ に変化する気体反応は，$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ で表される可逆反応である。容積10Lの容器に $N_2O_4$ を0.5mol入れて平衡状態に達するまで一定温度に保ったとき，平衡状態における $NO_2$ の濃度はいくらか。次の㋐～㋗のうちから最も近いものを一つ選べ。ただし，この温度において，平衡定数は $K = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.4\text{mol/L}$ とし，$\sqrt{3} = 1.73$ とする。

[　　　]mol/L

㋐　$1.3 \times 10^{-2}$　㋑　$2.3 \times 10^{-2}$　㋒　$3.3 \times 10^{-2}$　㋓　$4.3 \times 10^{-2}$

㋔　$5.3 \times 10^{-2}$　㋕　$6.3 \times 10^{-2}$　㋖　$7.3 \times 10^{-2}$　㋗　$8.3 \times 10^{-2}$

2　下の㋐～㋔の化学反応式とエンタルピー変化 $\Delta H$ で表される反応が体積可変の密閉容器の中で平衡状態にあるとき，次の①，②いずれの場合においても平衡が右に移動するものはどれか。一つ選べ。

①　温度一定の下で全圧を大きくする　　②　圧力一定の下で温度を高くする

㋐　$CH_4$(気) + $H_2O$(気) $\longrightarrow$ CO(気) + $3H_2$(気)　$\Delta H = 215\text{kJ}$

㋑　$N_2O_4$(気) $\longrightarrow$ $2NO_2$(気)　$\Delta H = 57\text{kJ}$

㋒　$2SO_2$(気) + $O_2$(気) $\longrightarrow$ $2SO_3$(気)　$\Delta H = -198\text{kJ}$

㋓　$N_2$(気) + $3H_2$(気) $\longrightarrow$ $2NH_3$(気)　$\Delta H = -92\text{kJ}$

㋔　$3O_2$(気) $\longrightarrow$ $2O_3$(気)　$\Delta H = 285\text{kJ}$

# 第11講　演習問題

## 1

問１　③

問２　(1)　③　　(2)　②　　(3)　⑤

問３　⑤

## 2

問１　④

問２　⑤

問３　④

問４　③

## 3

③

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

# 第11講　確認テスト

## 1　㋖

【解説】

$x$ mol の四酸化二窒素が反応したとすると

| | $N_2O_4$ ⇄ | $2NO_2$ | （10L） |
|---|---|---|---|
| 反応前 | 0.5 | 0 | |
| 変化量 | $-x$ | $+2x$ | |
| 平衡後 | $0.5-x$ | $2x$ | |

となる。

よって

$$K=\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$=\frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{0.5-x}{10}\right)}$$

$$=0.4$$

より，$x^2+x-0.5=0$

$$x=\frac{0.73}{2}$$

二酸化窒素は $2x$ mol であるため，濃度は

$\frac{2x}{10}=7.3\times10^{-2}$ mol/L となる。

## 2　㋔

【解説】

①では全 mol 数が減少する方向に平衡は移動する。

よって平衡が右に移動するのは

左辺の係数の和＞右辺の係数の和

となっている㋒㋓㋔

②では吸熱方向に平衡が移動する。

よって平衡が右に移動するのは右向きが吸熱反応になっている㋐㋑㋔

以上より，どちらも満たしているのは㋔である。